

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 10-130323

(43)Date of publication of application : 19.05.1998

(51)Int.Cl.

C08F 4/80
C07F 15/00
C08F 10/00
C08F 32/00
// C08G 63/82

(21)Application number : 09-293150

(71)Applicant : BAYER AG

(22)Date of filing : 13.10.1997

(72)Inventor : STARZEWSKI KARL-HEINZ

ALEKSAND

DENNINGER UWE

(30)Priority

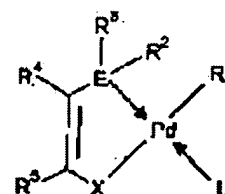
Priority number : 96 19642866 Priority date : 17.10.1996 Priority country : DE

(54) PALLADIUM CATALYST FOR POLYMERIZATION

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain the subject palladium catalyst which shows improved activity in polymerization of cycloolefin, can extremely lower the weight ratio of the catalyst used to the amount of the produced polymer and can remain the catalyst in the polymer.

SOLUTION: This palladium compound is represented by the formula (E is nitrogen, phosphorus, arsenic, antimony; X is O, NR₁, S; R₁-R₃ are a 1-20C alkyl, a 2-30C alkyl, a 3-8C cycloalkyl; R₄ and R₅ are each H, a 1-20C alkyl, a 2-30C alkyenyl, a 3-8C cycloalkyl; L is an alkyl ether or an ester). This compound is preferably prepared by using a cyclopalladium compound bearing readily substitutable ligands such as cyclooctadiene as a starting substance and the (co)polymerization of a cycloolefin is carried out in the presence of an acid cocatalyst at 0-200°C.



1. 2007.10.10
 2. 2007.10.10
 3. 2007.10.10
 4. 2007.10.10
 5. 2007.10.10
 6. 2007.10.10
 7. 2007.10.10
 8. 2007.10.10
 9. 2007.10.10
 10. 2007.10.10
 11. 2007.10.10
 12. 2007.10.10
 13. 2007.10.10
 14. 2007.10.10
 15. 2007.10.10
 16. 2007.10.10
 17. 2007.10.10
 18. 2007.10.10
 19. 2007.10.10
 20. 2007.10.10
 21. 2007.10.10
 22. 2007.10.10
 23. 2007.10.10
 24. 2007.10.10
 25. 2007.10.10
 26. 2007.10.10
 27. 2007.10.10
 28. 2007.10.10
 29. 2007.10.10
 30. 2007.10.10
 31. 2007.10.10
 32. 2007.10.10
 33. 2007.10.10
 34. 2007.10.10
 35. 2007.10.10
 36. 2007.10.10
 37. 2007.10.10
 38. 2007.10.10
 39. 2007.10.10
 40. 2007.10.10
 41. 2007.10.10
 42. 2007.10.10
 43. 2007.10.10
 44. 2007.10.10
 45. 2007.10.10
 46. 2007.10.10
 47. 2007.10.10
 48. 2007.10.10
 49. 2007.10.10
 50. 2007.10.10
 51. 2007.10.10
 52. 2007.10.10
 53. 2007.10.10
 54. 2007.10.10
 55. 2007.10.10
 56. 2007.10.10
 57. 2007.10.10
 58. 2007.10.10
 59. 2007.10.10
 60. 2007.10.10
 61. 2007.10.10
 62. 2007.10.10
 63. 2007.10.10
 64. 2007.10.10
 65. 2007.10.10
 66. 2007.10.10
 67. 2007.10.10
 68. 2007.10.10
 69. 2007.10.10
 70. 2007.10.10
 71. 2007.10.10
 72. 2007.10.10
 73. 2007.10.10
 74. 2007.10.10
 75. 2007.10.10
 76. 2007.10.10
 77. 2007.10.10
 78. 2007.10.10
 79. 2007.10.10
 80. 2007.10.10
 81. 2007.10.10
 82. 2007.10.10
 83. 2007.10.10
 84. 2007.10.10
 85. 2007.10.10
 86. 2007.10.10
 87. 2007.10.10
 88. 2007.10.10
 89. 2007.10.10
 90. 2007.10.10
 91. 2007.10.10
 92. 2007.10.10
 93. 2007.10.10
 94. 2007.10.10
 95. 2007.10.10
 96. 2007.10.10
 97. 2007.10.10
 98. 2007.10.10
 99. 2007.10.10
 100. 2007.10.10

* NOTICES *

JP0 and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001] This invention relates to the use which uses a new palladium catalyst and palladium catalyst by the polymerization of an ethylene system unsaturated compound.

[0002] These days, in a new optical application, since the demand to the characteristic profile of the thermoplastic material to be used is becoming very high, available polymer is interesting by polymerizing under existence of non-cyclic olefin or nonexistence in cycloolefins. Poly cycloolefins show very high thermal stability and optical isotropy, and it shows a water resisting property high again and organic solvent-proof nature.

[0003] Since optical transparency is high, and a double refraction factor is low and softening temperature is high, the homopolymers and copolymers of cycloolefin are suitable especially to use as an information recording medium, for example, a compact disk etc., as a raw material for manufacturing an optical lens and an optical waveguide again.

[0004] For example, in the past, the trial which performs the polymerization of cycloolefins using the Ziegler (Ziegler) system based on a titanium compound, a vanadium compound, and metallocene accomplished. H. Refer to the literature quoted Angew. Makromol. Chem. 223 (1994) and 121-133, and there besides Cherdron. Although the structural multiplicity of poly cycloolefins and the diversity of the characteristic which are acquired by the number of catalysts suitable for using by the polymerization of cycloolefin following on increasing are increasing, A catalyst for cycloolefins which is structurally different from the publicly known catalyst for cycloolefins from the poly cycloolefins known until now still not satisfying all the expectations was searched for.

[0005] European Patent laying-open of application 445th The method of polymerizing norbornene type cycloolefins under Vb, VIb, VIIb, or existence of aluminoxane as the catalyst based on a transition metal and cocatalyst of a group VIII is described by No. 755. Suitable transition metals are nickel and palladium. If the catalyst system of Example 1 is used, it is

shown that activity becomes the maximum (per [on the basis of the polymerization time of 4 hours / nickel 1g] 23.6 kg of polymer). In order to polymerize on a scale of industry, it will be desirable, if an expensive thing can also take an example and a palladium catalyst can raise activity especially again.

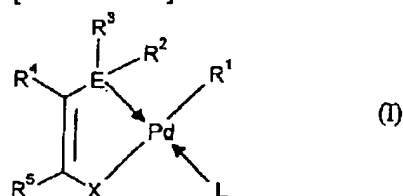
[0006]WO/14 The polymerization method of cycloolefins is indicated by 048, and the single ingredient or multicomponent catalyst system based on an ion transition metal (VIII) compound is used as a catalyst there, and the chain transfer agent is used. Although it is concluded that the polymerization using the catalyst system is promising, the catalytic activity is too low for using it on a scale of industry.

[0007]Therefore, the further purpose of this invention is to provide the suitable catalyst which shows the activity which improved by the polymerization of cycloolefins.

[0008]The palladium compound selected here by high activity being shown by the polymerization of cycloolefins as a catalyst. Being able to make very low the weight ratio of a use catalyst to produced polymer, and a meaning being lost to recovery of a catalyst as the result, and making a catalyst remain in polymer found out becoming possible.

[0009]therefore, this invention -- the polymerization of an ethylene system unsaturated compound -- suitable -- a polymerization and copolymer of cycloolefins -- a formula [0010]

[Formula 2]



* NOTICES *

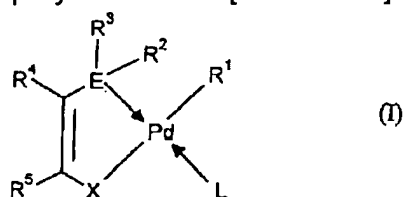
JP0 and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1] A formula as an initiator for an ethylene system unsaturated compound polymerization [Formula 1]



E is nitrogen, phosphorus, arsenic, or antimony among [type, and X, Are oxygen, NR^1 , or sulfur and R^1 , R^2 , and R^3 , Independently mutually C_1 - C_{20} -alkyl, the C_2 - C_{30} -alkenyl, C_3 - C_8 -cycloalkyl, C_6 - C_{12} -aryl, C_6 - C_{12} -Allah C_1 - C_{20} -alkyl, C_1 - C_{20} -alkyl C_6 - C_{12} -aryl, C_1 - C_{20} -alkoxy C_6 - C_{12} -aryloxy, C_1 - C_{20} -alkylamino, C_6 - C_{12} -arylamino, May be M-SO_3 - C_6 - C_{12} -aryl, and R^1 may be hydrogen and again R^4 and R^5 , Independently mutually Hydrogen, C_1 - C_{20} -alkyl, the C_2 - C_{30} -alkenyl, C_3 - C_8 -cycloalkyl, C_6 - C_{12} -aryl, C_6 - C_{12} -Allah C_1 - C_{20} -alkyl, C_1 - C_{20} -alkyl C_6 - C_{12} -aryl, Chlorine, OR^6 , COOR^6 , COOM , CONR^6_2 , COR^6 , SR^6 , SO_2R^6 , OSO_2R^6 , $\text{P(O)}(\text{OR}^6)_2$, R^7_y , Are CN , NHR^6 , NR^6_2 , and SO_3M and R^6 and R^7 , Independently mutually Hydrogen, C_1 - C_{20} -alkyl, The C_2 - C_{30} -alkenyl, C_3 - C_8 -cycloalkyl, C_6 - C_{12} -aryl, C_6 - C_{12} -Allah C_1 - C_{20} -alkyl, Are C_1 - C_{20} -alkyl C_6 - C_{12} -aryl, y is zero, and 1 or 2, and M An alkaline metal, 1 / 2 alkaline-earth metals, ammonium, phosphonium, thallium, $(\text{C}_1\text{-C}_{20}\text{-alkyl})_4$ -ammonium, $(\text{C}_1\text{-C}_{20}\text{-alkyl})_4$ -phosphonium, $(\text{C}_1\text{-C}_{20}\text{-alkyl})_{4-z}(\text{C}_6\text{-C}_{12}\text{-aryl})_z$ -phosphonium, $(\text{C}_1\text{-C}_{20}\text{-alkyl})_{4-z}(\text{C}_6\text{-C}_{12}\text{-}$

aryl) $_Z$ -ammonium and L, $R^8R^9R^{10}E(Y)_n$, alkyl ether, Ester, alkyl and aryl nitril, pyridine, piperidine, Are sulfo KISAIDO, sulfones, sulfimide, sulfodiimide, or sulfur ylide, and E^1 , Are as having defined by E and R^8-R^{10} , Independently mutually Hydrogen, C_1-C_{20} -alkyl, The C_2-C_{30} -alkenyl, C_3-C_8 -cycloalkyl, C_6-C_{12} -aryl, C_6-C_{12} -Allah C_1-C_{20} -alkyl, Are C_1-C_{20} -alkyl C_6-C_{12} -aryl and OR^{11} and R^{11} , Hydrogen, C_1-C_{20} -alkyl, the C_2-C_{30} -alkenyl, C_3-C_8 -cycloalkyl, C_6-C_{12} -aryl, C_6-C_{12} -Allah C_1-C_{20} -alkyl, Are C_1-C_{20} -alkyl C_6-C_{12} -aryl and Y, Are $R^{12}R^{13}C$, $R^{12}N$, oxygen, sulfur, $=C=C=O$, $=C=C=S$, and $-CPR^1R^2R^3$, and mutually R^{12} and R^{13} independently, C_1-C_{20} -alkyl, the C_2-C_{30} -alkenyl, C_3-C_8 -cycloalkyl, C_6-C_{12} -aryl, Are C_6-C_{12} -Allah C_1-C_{20} -alkyl and C_1-C_{20} -alkyl C_6-C_{12} -aryl and z, Use of the compound which is zero or an integer of 1-4, and is expressed with] whose n is zero or 1.

[Claim 2]They are a polymerization and the use according to claim 1 for carrying out copolymerization in cycloolefins.

[Claim 3]The use according to claim 1 for carrying out copolymerization of cycloolefins and the non-cyclic olefin.

[Claim 4]The use according to claim 1 under existence of acid cocatalyst.

[Claim 5]The use according to claim 1 at temperature of 0 to 200 **.

[Claim 6]A compound expressed with the formula (I) according to claim 1 which is $n=1$.

[Translation done.]

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 10-130323

(43)Date of publication of application : 19.05.1998

(51)Int.Cl.

C08F 4/80
C07F 15/00
C08F 10/00
C08F 32/00
// C08G 63/82

(1)Application number : 09-293150

(71)Applicant : BAYER AG

(2)Date of filing : 13.10.1997

(72)Inventor : STARZEWSKI KARL-HEINZ ALEKSAND
DENNINGER UWE

(10)Priority

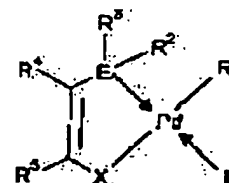
Priority number : 96 19642866 Priority date : 17.10.1996 Priority country : DE

(4) PALLADIUM CATALYST FOR POLYMERIZATION

(7)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain the subject palladium catalyst which shows improved activity in polymerization of cycloolefin, can extremely lower the weight ratio of the catalyst used to the amount of the produced polymer and can remain the catalyst in the polymer.

SOLUTION: This palladium compound is represented by the formula (E is nitrogen, phosphorus, arsenic, antimony; X is O, NR¹, S; R¹-R³ are a 1-30C alkyl, a 2-30C alkyl, a 3-8C cycloalkyl; R⁴ and R⁵ are each H, a 1-30C alkyl, a 2-30C alkenyl, a 3-8C cycloalkyl; L is an alkyl ether or an ester). This compound is preferably prepared by using a cyclopalladium compound bearing readily substitutable ligands such as cyclooctadiene as starting substance and the (co)polymerization of a cycloolefin is carried out in the presence of an acid cocatalyst at 0-200° C.



LEGAL STATUS

Date of request for examination] 16.07.2004

Date of sending the examiner's decision of rejection]

Kind of final disposal of application other than the withdrawal

examiner's decision of rejection or application
converted registration]

Date of final disposal for application] 13.02.2007

Patent number]

Date of registration]

Number of appeal against examiner's decision of
rejection]

Date of requesting appeal against examiner's decision
of rejection]

Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-130323

(43) 公開日 平成10年(1998) 5月19日

(51) Int.Cl.⁸ 識別記号

C 0 8 F 4/80

C 0 7 F 15/00

C 0 8 F 10/00

32/00

// C 0 8 G 63/82

F I

C 0 8 F 4/80

C 0 7 F 15/00

C 0 8 F 10/00

32/00

C 0 8 G 63/82

C

審査請求 未請求 請求項の数6 FD (全 13 頁)

(21) 出願番号 特願平9-293150

(22) 出願日 平成9年(1997)10月13日

(31) 優先権主張番号 1 9 6 4 2 8 6 6 . 1

(32) 優先日 1996年10月17日

(33) 優先権主張国 ドイツ (DE)

(71) 出願人 390023607

バイエル・アクチエンゲゼルシャフト

BAYER AKTIENGESELLS
CHAFT

ドイツ連邦共和国デー51368 レーフエル
クーゼン (番地なし)

(72) 発明者 カール・ハインツ・アレクザンダー・オス
トヤ・シユタルツエウスキ
ドイツ61118バトファイルベル・イエシユケ
ンベーク10

(72) 発明者 ウベ・デニンガー

ドイツ51469ベルギツシユグラートパツ

ハ・デルブリユツカーシユトラーセ258

(74) 代理人 弁理士 小田島 平吉

(54) 【発明の名称】 重合用パラジウム触媒

(57) 【要約】

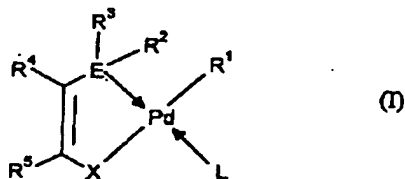
【課題】 重合用パラジウム触媒。

【解決手段】 請求項1の式(I)で表されるパラジウム化合物はシクロオレフィン類の重合で高い活性を示す触媒である。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 エチレン系不飽和化合物重合用開始剤としての式

【化1】



〔式中、Eは、窒素、磷、ヒ素またはアンチモンであり、Xは、酸素、NR¹または硫黄であり、R¹、R²、R³は、互いに独立して、C₁—C₂₀—アルキル、C₂—C₂₀—アルケニル、C₃—C₈—シクロアルキル、C₆—C₁₂—アリール、C₆—C₁₂—アラ—C₁—C₂₀—アルキル、C₁—C₂₀—アルキル—C₆—C₁₂—アリール、C₁—C₂₀—アルコキシ、C₆—C₁₂—アリールオキシ、C₁—C₂₀—アルキルアミノ、C₆—C₁₂—アリールアミノ、M—SO₂—C₆—C₁₂—アリールであり、そしてR¹はまた水素であってもよく、R⁴、R⁵は、互いに独立して、水素、C₁—C₂₀—アルキル、C₂—C₂₀—アルケニル、C₃—C₈—シクロアルキル、C₆—C₁₂—アリール、C₆—C₁₂—アラ—C₁—C₂₀—アルキル、C₁—C₂₀—アルキル—C₆—C₁₂—アリール、塩素、OR⁶、COOR⁶、COOM、CONR⁶₂、COR⁶、SR⁶、SO₂R⁶、OSO₂R⁶、P(O)(OR⁶)₂、R⁷₃、C₁N、NHR⁶、NR⁶₂、SO₃Mであり、R⁶、R⁷は、互いに独立して、水素、C₁—C₂₀—アルキル、C₂—C₂₀—アルケニル、C₃—C₈—シクロアルキル、C₆—C₁₂—アリール、C₆—C₁₂—アラ—C₁—C₂₀—アルキル、C₁—C₂₀—アルキル—C₆—C₁₂—アリールであり、yは、ゼロ、1または2であり、Mは、アルカリ金属、1/2アルカリ土類金属、アンモニウム、ホスホニウム、タリウム、(C₁—C₂₀—アルキル)₄—アンモニウム、(C₁—C₂₀—アルキル)₄—ホスホニウム、(C₁—C₂₀—アルキル)₄₊₂(C₆—C₁₂—アリール)₂—ホスホニウム、(C₁—C₂₀—アルキル)₄₊₂(C₆—C₁₂—アリール)₂—アンモニウムであり、Lは、R⁸R⁹R¹⁰E(Y)、アルキルエーテル、エステル、アルキルおよびアリールニトリル類、ピリジン、ピペリジン、スルホキサイド類、スルホン類、スルフィミド類、スルホジミド類または硫黄イリド類であり、E¹は、Eで定義した通りであり、R⁸—R¹⁰は、互いに独立して、水素、C₁—C₂₀—アルキル、C₂—C₂₀—アルケニル、C₃—C₈—シクロアルキル、C₆—C₁₂—アリール、C₆—C₁₂—アラ—C₁—C₂₀—アルキル、C₁—C₂₀—アルキル—C₆—C₁₂—アリール、OR¹¹であり、R¹¹は、水素、C₁—C₂₀—アルキル、C₂—C₂₀—アルケニル、C₃—C₈—シクロアルキル、C₆—C₁₂—アリール、C₆—C₁₂—アラ—C₁—C₂₀—アルキル、C₁—C₂₀—アルキ

ル—C₆—C₁₂—アリールであり、Yは、R¹²R¹³C、R¹²N、酸素、硫黄、=C=C=O、=C=C=S、—CPR¹R²R³であり、R¹²、R¹³は、互いに独立して、C₁—C₂₀—アルキル、C₂—C₂₀—アルケニル、C₃—C₈—シクロアルキル、C₆—C₁₂—アリール、C₆—C₁₂—アラ—C₁—C₂₀—アルキル、C₁—C₂₀—アルキル—C₆—C₁₂—アリールであり、zは、ゼロまたは1から4の整数であり、そしてnは、ゼロまたは1である]で表される化合物の使用。

10 【請求項2】 シクロオレフィン類を重合および共重合させるための請求項1記載の使用。

【請求項3】 シクロオレフィン類および非環状オレフィン類を共重合させるための請求項1記載の使用。

【請求項4】 酸共触媒の存在下における請求項1記載の使用。

【請求項5】 0から200℃の温度における請求項1記載の使用。

【請求項6】 n=1である請求項1記載の式(I)で表される化合物。

20 【発明の詳細な説明】

【0001】本発明は、新規なパラジウム触媒およびパラジウム触媒をエチレン系不飽和化合物の重合で用いる使用に関する。

【0002】最近、新しい光学用途では、使用する熱可塑性の特性プロファイルに対する要求が非常に高くなってきたことから、シクロオレフィン類の重合を非環状オレフィン類の存在下または非存在下で行うことで入手可能なポリマー類に興味を持たれてきている。ポリシクロオレフィン類は非常に高い熱安定性と光学等方性を示しかつまた高い耐水性と耐有機溶媒性を示す。

30 【0003】シクロオレフィンのホモポリマー類およびコポリマー類は、光学透明性が高く、複屈折率が低かつ軟化温度が高いことから、光学レンズおよび光学導波管を製造するための原料としてかつまた情報記録媒体、例えばコンパクトディスクなどとして用いるに特に適切である。

【0004】例えば、過去において、シクロオレフィン類の重合をチタン化合物、バナジウム化合物およびメタロセン類を基とするチーグラ—(Ziegler)系を用いて行う試みが成された。H. Cherdron他、Angew. Makromol. Chem. 223 (1994)、121—133およびそこに引用されている文献を参照のこと。シクロオレフィンの重合で用いるに適した触媒の数が増すに伴って得られるポリシクロオレフィン類の構造的多様性および特性の多様性が増大してきてはいるが、今まで知られていたポリシクロオレフィン類はまだ全ての期待を満足させてはいないことから、公知のシクロオレフィン用触媒とは構造的に異なるシクロオレフィン用触媒が求められていた。

50 【0005】ヨーロッパ特許出願公開第445 755

号には、Vb、Vib、VIIbまたはVIII族の遷移金属を基とする触媒と共触媒としてのアルミノキサンの存在下でノルボルネン型のシクロオレフィン類を重合させる方法が記述されている。好適な遷移金属はニッケルおよびパラジウムである。実施例1の触媒系を用いると活性が最大になることが示されている（4時間の重合時間を基準にして、ニッケル1g当たり23.6kgのポリマー）。重合を産業規模で行うには、特にまたパラジウム触媒が高価なことも鑑み、活性を向上させることができれば望ましいことである。

【0006】WO/14 048にはシクロオレフィン類の重合方法が開示されており、そこでは触媒としてイオン遷移金属（VIII）化合物を基とする単成分もしくは多成分触媒系が用いられておりかつ連鎖移動剤が用いられている。その触媒系を利用した重合は有望であると見られるが、その触媒活性はそれを産業規模で用いるにはあまりにも低すぎる。

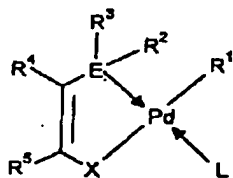
【0007】従って、本発明のさらなる目的は、シクロオレフィン類の重合で向上した活性を示す適切な触媒を提供することにある。

【0008】ここに、選択したパラジウム化合物が触媒としてシクロオレフィン類の重合で高い活性を示すことで、生成ポリマーに対する使用触媒の重量比を極めて低くすることができ、その結果として触媒の回収に意味がなくなりかつ触媒をポリマー内に残存させることが可能になることを見出した。

【0009】従って、本発明は、エチレン系不飽和化合物の重合、好適にはシクロオレフィン類の重合および共重合体で式

【0010】

【化2】



(1)

【0011】【式中、Eは、窒素、燐、ヒ素またはアンチモンであり、Xは、酸素、NR¹または硫黄であり、R¹、R²、R³は、互いに独立して、C₁-C₂₀-アルキル、C₂-C₃₀-アルケニル、C₃-C₈-シクロアルキル、C₆-C₁₂-アリール、C₆-C₁₂-アラ-C₁-C₂₀-アルキル、C₁-C₂₀-アルキル-C₆-C₁₂-アリール、C₁-C₂₀-アルコキシ、C₆-C₁₂-アリールオキシ、C₁-C₂₀-アルキルアミノ、C₆-C₁₂-アリールアミノ、MSO₃-C₆-C₁₂-アリールであり、R¹はまた水素であってもよく、そして好適には、R¹は、水素、C₁-C₂₀-アルキル、C₂-C₃₀-アルケニル、C₃-C₈-シクロアルキル、C₆-C₁₂-アリール、C₆-C₁₂-アラ-C₁-C₂₀-アルキル、C₁-C₂₀-アル

キル-C₆-C₁₂-アリールであり、R⁴、R⁵は、互いに独立して、水素、C₁-C₂₀-アルキル、C₂-C₃₀-アルケニル、C₃-C₈-シクロアルキル、C₆-C₁₂-アリール、C₆-C₁₂-アラ-C₁-C₂₀-アルキル、C₁-C₂₀-アルキル-C₆-C₁₂-アリール、塩素、OR⁶、COOR⁶、COOM⁶、CONR⁶₂、COR⁶、S⁶、R⁶、SO₂R⁶、OSO₂R⁶、P(O)(OR⁶)₂、R⁷、CN、NHR⁶、NR⁶₂、SO₃Mであり、R⁶、R⁷は、互いに独立して、水素、C₁-C₂₀-アルキル、C₂-C₃₀-アルケニル、C₃-C₈-シクロアルキル、C₆-C₁₂-アリール、C₆-C₁₂-アラ-C₁-C₂₀-アルキル、C₁-C₂₀-アルキル-C₆-C₁₂-アリールであり、yは、ゼロ、1または2であり、Mは、1カチオン当量の、特にアルカリ金属、1/2アルカリ土類金属、アンモニウム、ホスホニウム、タリウム、(C₁-C₂₀-アルキル)、アンモニウム、(C₁-C₂₀-アルキル)、ホスホニウム、(C₁-C₂₀-アルキル)₄₋₁₂、(C₆-C₁₂-アリール)、ホスホニウム、(C₁-C₂₀-アルキル)₄₋₁₂、(C₆-C₁₂-アリール)、アンモニウムであり、Lは、R⁸R⁹R¹⁰E(Y)_n、アルキルエーテル、エステル、アルキルおよびアリールニトリル類、ピリジン、ピペリジン、スルホキサイド類、スルホン類、スルフィド類、スルホジイミド類または硫黄イリド類(y lides)であり、E¹は、Eで定義した通りであり、R⁸-R¹⁰は、互いに独立して、水素、C₁-C₂₀-アルキル、C₂-C₃₀-アルケニル、C₃-C₈-シクロアルキル、C₆-C₁₂-アリール、C₆-C₁₂-アラ-C₁-C₂₀-アルキル、C₁-C₂₀-アルキル-C₆-C₁₂-アリール、OR¹¹、NR¹¹₂、MSO₃-C₆-C₁₂-アリールであり、R¹¹は、C₁-C₂₀-アルキル、C₂-C₃₀-アルケニル、C₃-C₈-シクロアルキル、C₆-C₁₂-アリール、C₆-C₁₂-アラ-C₁-C₂₀-アルキル、C₁-C₂₀-アルキル-C₆-C₁₂-アリールであり、Yは、R¹²R¹³C、R¹²N、酸素、硫黄、=C=C=O、=C=C=S、CPR¹R²R³であり、R¹²、R¹³は、互いに独立して、C₁-C₂₀-アルキル、C₂-C₃₀-アルケニル、C₃-C₈-シクロアルキル、C₆-C₁₂-アリール、C₆-C₁₂-アラ-C₁-C₂₀-アルキル、C₁-C₂₀-アルキル-C₆-C₁₂-アリールであり、zは、ゼロまたは1から4の整数であり、そしてnは、ゼロまたは好適には1である]で表される化合物を触媒として用いる使用を提供する。

【0012】R¹からR¹³の定義において、用語「アルキル」は、炭素原子数が好適には1から12、特に好適には1から6、特に1から4の直鎖もしくは分枝アルキルを表す。挙げることができる例はメチル、エチル、n-プロピル、i-プロピル、n-ブチル、s-ブチル、i-ブチル、t-ブチル、n-ペンチル、i-ペンチル、t-ペンチル、ヘキシル、i-オクチル、n-デシルおよびn-ドデシルである。

40

50

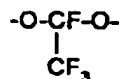
ばメチルアミノ、ジメチルアミノ、エチルアミノ、ジエチルアミノ、*n*-プロピルアミノ、ジ-*n*-プロピルアミノ、*i*-プロピルアミノ、ジ-*i*-プロピルアミノ、メチルブチルアミノ、エチルブチルアミノ、ピロリジノ、ピペリジノ、モルホリノ、チオモルホリノ、*N*-メチルピペラジノ、2, 6-ジメチルモルホリノを包含する。

【0021】基 R^2 および R^3 において、用語「アリールアミノ」は、 $-NR^{14}R^{15}$

【ここで、 R^{14} は、水素または $C_{11}-C_{12}$ -アルキル、好適には水素またはメチルを表し、そして R^{15} は、炭素原子を好適には3から10個有するアリールまたはヘテロアリール、特に(i)任意に同一もしくは異なるハロゲノアルキル、ハロゲノアルコキシ、ハロゲノアルキルチオ、ハロゲノアルキルスルフィニルまたはハロゲノアルキルスルホニル基（これらは各々炭素原子を1または2個と同一もしくは異なるハロゲン原子を1から5個有する）でか或は同一もしくは異なるハロゲン、シアノ、ニトロ、アミノ、ヒドロキシ、カルバモイルおよび/またはチオカルバモイル基でか或は二重に結合するジオキシアルキレン（これは炭素原子を1または2個有し、そして任意にハロゲンおよび/またはハロゲノメチルで1置換から4置換されていてもよく、ここで、これらの酸素原子は隣接していない）で1置換から5置換されていてもよいフェニル、例えば未置換のフェニル自身、または同一もしくは異なるジフルオロメチル、トリフルオロメチル、トリフルオロエチル、ジフルオロメトキシ、トリフルオロメトキシ、ジフルオロクロメトキシ、トリフルオロエトキシ、ジフルオロメチルチオ、ジフルオロクロメチルチオ、トリフルオロメチルチオ、トリフルオロメチルスルフィニル、トリフルオロメチルスルホニル、フッ素、塩素、臭素、シアノ、ニトロ、カルバモイルおよび/またはチオカルバモイル置換基でか或は二重に結合する式 $-O-CH_2-O-$ 、 $-O-CF_2-O-$ 、 $-O-CH_2-CH_2-O-$ 、 $-O-CFCF_2-CFCF_2-O-$

【0022】

【化3】



【0023】または $-O-CF_2-CF_2-O-$ で表される基で1置換から4置換されていてもよいフェニル、または(ii)炭素原子を2から10個と窒素、酸素および硫黄から成る群から選択されるヘテロ原子を1から4個有して同一もしくは異なるハロゲノアルキル、ハロゲノアルコキシ、ハロゲノアルキルチオ、ハロゲノアルキルスルフィニルまたはハロゲノアルキルスルホニル基（これらは各々炭素原子を1または2個と同一もし

くは異なるハロゲン原子を1から5個有する）でか或は同一もしくは異なるハロゲン、シアノ、ニトロ、アミノ、ヒドロキシ、カルバモイルおよび/またはチオカルバモイル置換基で1置換から3置換されていてもよいヘテロアリール基、例えばピロリジニル、ピペリジニル、フリル、チエニル、ピラゾリル、イミダゾリル、1, 2, 3-および1, 2, 4-トリアゾリル、オキサゾリル、イソキサゾリル、チアゾリル、イソチアゾリル、1, 2, 3-, 1, 3, 4-, 1, 2, 4-および1, 2, 5-オキサジアゾリル、アゼビニル、ピロリル、イソピロリル、ピリジル、ピペラジニル、ピリダジニル、ピリミジニル、ピラジニル、1, 3, 5-, 1, 2, 4-および1, 2, 3-トリアジニル、1, 2, 4-, 1, 3, 2-, 1, 3, 6-および1, 2, 6-オキサジニル、オキセビニル、チエビニル、1, 2, 4-ジアゼビニル、キノリル、イソキノリル、キナゾリル、キノキサリル、シンノリル、テトラゾリル、インドリル、インダゾリル、ベンズイミダゾリル、ベンゾチエニル、ベンゾフリル、ベンゾチアゾリル、ベンゾキサゾリル、チアジアゾリル、イソチアジアゾリル、オキサジアゾリルおよびイソキサジアゾリルおよびそれらの置換生成物を表す]を表す。

【0024】好適なアリールアミノはアニリノである。

【0025】配位子Lとして好適なアルキルエーテル類には、ジエチルエーテル、ジブチルエーテル、メチル*t*-ブチルエーテル、テトラヒドロフランおよびジオキサンが含まれる。

【0026】配位子Lとして好適なエステルには、 $C_{11}-C_{12}$ -カルボン酸と一価もしくは二価 $C_{11}-C_{18}$ -アルコール類のエステル、例えば酢酸、プロピオン酸および酪酸などとメタノール、エタノール、プロパノール、ブタノール、ヘキサノール、エチレングリコール、1, 4-ブタンジオールなどのエステルが含まれる。

【0027】配位子Lとして適切なスルホキサイド類およびスルホン類には、例えばジメチルスルホキサイド、ジエチルスルホキサイド、ジフェニルスルホキサイド、ジメチルスルホン、ジエチルスルホン、ジフェニルスルホンなどが含まれる。

【0028】配位子Lとして適切なスルフィミド類およびスルホジイミド類には、例えばジフェニルスルフィミド、ジメチルスルフィミド、ジエチル-*N*-トリメチルシリル-スルフィミド、ジメチルスルホジイミドなどが含まれる。

【0029】配位子Lとして適切な硫黄イリド類には、例えば Me_2SCH_2 、 $Me_2S(O)CH_2$ 、 $Me_2SCH_2SiMe_3$ 、 $Me_2S(O)CH_2SiMe_3$ 、 $Ph_2S(O)CH_2$ 、 $Ph_2S(O)CH_2SiMe_3$ 、 $Me_2SCH_2CMe_2O$ 、 Me_2SCH_2CPhO 、 $Me_2S(O)CH_2CPhO$ が含まれる。

【0030】配位子Lとして適切なアルキルおよびアリ

ールニトリル類には、例えばアセトニトリル、プロピオニトリル、ブチロニトリルおよびベンゾニトリルなどが含まれる。

【0031】好適な配位子Lは、式 $R^8 R^9 R^{10} E^1 Y$ で表される配位子である。この好適な配位子Lの例には、式

【0032】

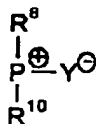
【化4】



【0033】【式中、 R^8 、 R^9 および R^{10} は、互いに独立して、有機燐化合物、特にPイリド類に通常の置換基、特に直鎖もしくは分枝 $C_1 - C_{20}$ -アルキル基、 $C_6 - C_{12}$ -アリール基、 $C_2 - C_{20}$ -アルキレン基、 $C_3 - C_8$ -シクロアルキル基、 $C_6 - C_{12}$ -アリール- $C_1 - C_{20}$ -アルキル基、 $C_1 - C_{20}$ -アルキル- $C_6 - C_{12}$ -アリールオキシ基、 $C_1 - C_{20}$ -アルキルアミノ、 $C_6 - C_{12}$ -アリールアミノ、 $C_1 - C_{20}$ -アルキルホスフィノ、 $C_6 - C_{12}$ -アリールホスフィノ、そしてまた上記炭化水素基が特にシアノ、スルホネート、シリル、スタニル、ハロゲン、ヒドロキシ、アミノ、 $C_1 - C_{20}$ -アルキルアミノ、 $C_6 - C_{12}$ -アリールアミノ、ニトロ、 $C_1 - C_{20}$ -アルキルホスフィノ、 $C_6 - C_{12}$ -アリールホスフィノ、 $C_1 - C_{20}$ -アルコキシもしくは $C_6 - C_{12}$ -アリールオキシで置換されている基、アルカリ金属、特にリチウム、または基- $CO-R^1$ （ここで、 R^1 は水素であるか或は R^8 で定義した通りである）であるが、 R^9 は、

【0034】

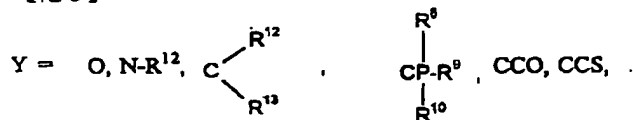
【化5】



【0035】であつてもよく、

【0036】

【化6】



【0037】 R^{12} および R^{13} は、互いに独立して、水素、スルホネート基、アルカリ金属、特にリチウム、シリル基、スタニル基、ホスフィノ基、ボラニル基、アシル、ハロゲン、シアノ、基- $CO-R^1$ 、または R^1 で示した基であるが、基 R^1 から R^1 の少なくとも2つが一緒になって同素環または複素環の一部になっていてもよ

く、特に R^8 と R^9 は、共通の炭素原子と一緒にあって、飽和もしくは不飽和の同素環または複素環を形成していてもよいで表される化合物が含まれる。

【0038】好適には、 R^8 、 R^9 および R^{10} は、互いに独立して、フェニルまたは $C_1 - C_8$ -アルキル、特にイソプロピルを表し、Xは CHR^{12} を表し、そして R^{12} は水素または $C_1 - C_8$ -アルキルを表す。

【0039】更に好適な態様において、好適なアシル基 R^{12} から R^{13} は、アセチル、ホルミル、ベンゾイル、カルボメトキシ、カルボエトキシである。

【0040】更に好適な態様において、Xは CH_2 、 CH -フェニル、 N -シリル、 $C(CN)_2$ 、 CH -ビニル、 CH -プロペニル、 CH -スチリル、 CH -アシル、特に CH -ホルミル、 CH -アセチル、 CH -ベンゾイル、 CH -カルボメトキシ、 C (アセチル) $_2$ 、 C (ベンゾイル) $_2$ を表す。

【0041】上記配位子はYの自由電子対を通してパラジウム原子に結合する。

【0042】本発明は更に $n=1$ である式(I)で表される化合物も提供する。

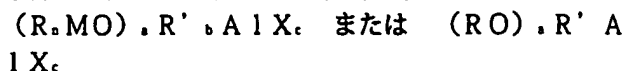
【0043】パラジウム化合物(I)は、容易に置き換わり得る配位子を有する出発パラジウム化合物から製造可能である。そのような配位子の例は、シクロオクタジエン、ジメチルチオエーテル、ジメトキシエタンおよびテトラメチルエチレンジアミンなどである。適切な出発パラジウム成分は、例えば式 $LgPdClR^1$ 【式中、 Lg は、容易に置き換わり得る配位子である】で表される化合物またはその二量体、例えば(シクロオクタジエン)メチルパラジウムクロライドまたはビス((ジメチルチオエーテル)-メチルパラジウムクロライド)などである。このような出発パラジウム化合物とほぼ等モル量の(チオ)エノール $R^2 R^3 E-C(R^4)=C$

(R^5)-XHのアルカリ金属塩、例えばナトリウムのホスフィノエノラート塩などとはほぼ等モル量の配位子Lを如何なる順で反応させてもよい。この反応を好適には不活性有機溶媒、例えば塩化メチレンまたはトルエン中で実施する。この反応で生じたアルカリ金属ハロゲン化合物を濾別した後、エーテルまたはヘキサンを添加して所望生成物(I)の沈澱を起こさせてもよい、或は溶媒をある程度除去してその残りの溶液を冷却することで晶析を行うことも可能である。

【0044】パラジウム化合物(I)は単独で重合触媒として使用可能である。しかしながら、しばしば共触媒を付随的に用いると向上した結果が得られることを見出した。

【0045】適切な共触媒は、原則として、酸性の化合物(ルイス酸およびブレンステッド酸の両方)である。このような酸性化合物には、例えば有機アルミニウムハライド類、例えば $RAICl_2$ 、 R_2AlCl 、 R_3Al 、 Cl_3Al （各場合とも $R=C_1 - C_{20}$ 、好適には $C_1 - C_4$

ーアルキル)などが含まれる。好適な共触媒にはまた米国特許第5 155 188号に記述されている化合物も含まれ、このような化合物は、式



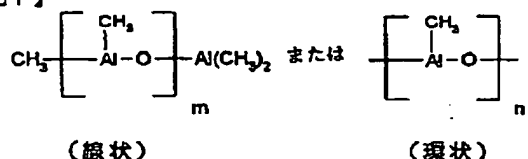
〔式中、Mは、ケイ素、錫、ゲルマニウム、鉛またはアルミニウムであり、R、R'は、互いに独立して、各々の炭素原子数が18以下のアルキル、アルキレン、アルキニル、アリール、アラルキル、アラルキレンまたはアラルキニル、好適にはC₁-C₁₂-アルキルまたはフェニルであり、そしてM=Alの場合にはRまたはR'のいずれかがハロゲンであり、Xは、塩素、フッ素、臭素またはヨウ素、好適には塩素であり、aは、0.5から2.5、好適には1から0.75であり、bは、0.25から2、好適には0.5から1であり、cは、ゼロから2、好適には0.72から1.25であり、a+b+c=3であり、nは、2(M=Alの場合)または3である〕で表される。

【0046】基(RO)をR₃SiOで置き換えると、シロキシ基を有する有効な共触媒が生じ得る。

【0047】好適なさらなる共触媒は、アルミノキサン類、即ち有機アルミニウム化合物と水を1:1(他のAl/水比も可能である)で反応させた生成物、例えばトリメチルアルミニウムの部分加水分解物であり、この部分加水分解物は式

【0048】

〔化7〕



【0049】〔式中、m=2-100およびn=3-30〕で表されるメチルアルミノキサン(MAO)として知られる。

【0050】理解に役立つと言った観点で、一般に、1つの配位部位が容易に自由になる、即ち重合させるべきモノマーとの相互作用で利用され得るように、(通常はかさ高くて)弱く配位するか或は配位しないアニオンを中心金属の配位子場に導入することにより、活性化を行う。

【0051】例えば、ブレンステッド酸であるHX〔ここで、Xは、例えばトリフルオロメチルスルホネートなどであってもよい〕との反応で、中心金属の付近にそのようなアニオンを生じさせる。共触媒として用いるに適切な他のアニオンは、例えばPF₆⁻、SbF₆⁻、SnCl₄、および過塩素酸塩などである。

【0052】また、個々のアニオンの塩、例えばアルカリ金属、アルカリ土類金属、タリウム、銀、ホスホニウムおよびアンモニウムの塩などを用いてそのようなアニ

オンを導入することも可能である。

【0053】好適なさらなる共触媒には、BR₃型のホウ素化合物、例えばトリス(ペンタフルオロフェニル)ーボランなど、或はHBR₃またはMBR₃〔ここで、BR₃はテトラフルオロボレート、テトラフェニルボレート、テトラキスー(ペンタフルオロフェニル)ボレートまたはテトラキスー〔3,5-ジ(トリフルオロメチル)フェニル〕ーボレートである〕型のホウ素化合物が含まれる。

10 【0054】また、上記ホウ酸の塩であるcat⁺BR₃〔ここで、カチオンcat⁺は、例えばNa、K、Li、Mg、Ca、Ag、Tl、トリフェニルメチル、N(C₁-C₁₂-アルキル)、特にN、N-ジアルキル-アニリニウムイオン類から成る群から選択される〕も好適である。

20 【0055】触媒および共触媒は個別にか或は一緒に添加可能である。反応中、触媒と共触媒は錯体の形態で存在している可能性がある。このような錯体はインサイチュで生じ得るか、或はこれを個別の反応で生じさせそしてこのようにして前以て生じさせた形態(溶液中)または単離形態(固体として)で反応に添加することも可能である。

30 【0056】本発明の触媒を用いて重合させるべきシクロオレフィン類には、全てのシクロオレフィン類、例えばシクロブテン、シクロペンテン、シクロペンタジエンばかりでなくまた多環状のシクロオレフィン類、例えばジシクロペンタジエンまたは例えばヨーロッパ特許出願公開第608 903号に記述されている如き多環状のシクロオレフィン類も含まれる、即ちビスクロ-2-ヘブテン類、トリシクロ-3-デセン類、トリシクロ-3-ウンデセン類、テトラシクロ-3-ドデセン類、ペンタシクロ-4-ペンタデセン類、ペンタシクロペンタカジエン類、ペンタシクロ-3-ペンタデセン類、ペンタシクロ-4-ヘキサデセン類、ペンタシクロ-3-ヘキサデセン類、ヘキサシクロ-4-ヘプタデセン類、ヘプタシクロ-5-エイコセン類、ヘプタシクロ-4-エイコセン類、ヘプタシクロ-5-ヘンエイコセン類、オクタシクロ-5-ドデセン類、ノナシクロ-5-ペンタコセン類、ノナシクロ-6-ヘキサコセン類、シクロペンタジエン/アセナフチレン付加体、1,4-メタノー1,4,4a,9a-テトラヒドロフルオレン類、および1,4-メタノー1,4,4a,5,10,10a-ヘキサヒドロアントラセン類、例えばビスクロ〔2,2,1〕ヘプテ-2-エン、6-メチルビスクロ〔2,2,1〕ヘプテ-2-エン、5,6-ジメチルビスクロ〔2,2,1〕ヘプテ-2-エン、1-メチルビスクロ〔2,2,1〕ヘプテ-2-エン、6-エチルビスクロ〔2,2,1〕ヘプテ-2-エン、6-n-ブチルビスクロ〔2,2,1〕ヘプテ-2-エン、6-イソブチルビスクロ〔2,2,1〕ヘプテ-

2-エン、7-メチルピシクロ [2. 2. 1.] ヘプテ
 2-エン、エチリデン-ノルボルネン、ビニル-ノル
 ボルネン、トリシクロ [4. 3. 0. $1^{2.5}$] -3-デ
 セン、2-メチルトリシクロ [4. 3. 0. $1^{2.5}$] -
 3-デセン、5-メチルトリシクロ [4. 3. 0. $1^{2.5}$]
 $^{2.5}$] -3-デセン、トリシクロ [4. 3. 0. $1^{2.5}$]
 -3-ウンデセン、10-メチルトリシクロ [4. 4.
 0. $1^{2.5}$] -3-ウンデセン、テトラシクロ [4.
 4. 0. $1^{2.5}$. $1^{7.10}$] -3-ドデセン、8-メチル
 テトラシクロ [4. 4. 0. $1^{2.5}$. $1^{7.10}$] -3-ド
 デセン、8-エチルテトラシクロ [4. 4. 0.
 $1^{2.5}$. $1^{7.10}$] -3-ドデセン、8-プロピルテトラ
 シクロ [4. 4. 0. $1^{2.5}$. $1^{7.10}$] -3-ドデセ
 ン、8-ブチルテトラシクロ [4. 4. 0. $1^{2.5}$. $1^{7.10}$]
 $^{7.10}$] -3-ドデセン、8-イソブチルテトラシクロ
 [4. 4. 0. $1^{2.5}$. $1^{7.10}$] -3-ドデセン、8-
 ヘキシルテトラシクロ [4. 4. 0. $1^{2.5}$. $1^{7.10}$]
 $^{7.10}$] -3-ドデセン、8-シクロヘキシルテトラシクロ
 [4. 4. 0. $1^{2.5}$. $1^{7.10}$] -3-ドデセン、8-
 ステアリルテトラシクロ [4. 4. 0. $1^{2.5}$. $1^{7.10}$]
 $^{7.10}$] -3-ドデセン、5, 10-ジメチルテトラシ
 クロ [4. 4. 0. $1^{2.5}$. $1^{7.10}$] -3-ドデセン、
 2, 10-ジメチルテトラシクロ [4. 4. 0.
 $1^{2.5}$. $1^{7.10}$] -3-ドデセン、8, 9-ジメチルテ
 トラシクロ [4. 4. 0. $1^{2.5}$. $1^{7.10}$] -3-ドデ
 セン、8-メチル-9-エチルテトラシクロ [4. 4.
 0. $1^{2.5}$. $1^{7.10}$] -3-ドデセン、11, 12-ジ
 メチルテトラシクロ [4. 4. 0. $1^{2.5}$. $1^{7.10}$] -
 3-ドデセン、2, 7, 9-トリメチルテトラシクロ
 [4. 4. 0. $1^{2.5}$. $1^{7.10}$] -3-ドデセン、9-
 エチル-2, 7-ジメチルテトラシクロ [4. 4. 0.
 $1^{2.5}$. $1^{7.10}$] -3-ドデセン、9-イソブチル-
 2, 7-ジメチルテトラシクロ [4. 4. 0. $1^{2.5}$.
 $1^{7.10}$] -3-ドデセン、9, 11, 12-トリメチル
 テトラシクロ [4. 4. 0. $1^{2.5}$. $1^{7.10}$] -3-ド
 デセン、9-エチル-11, 12-ジメチルテトラシク
 ロ [4. 4. 0. $1^{2.5}$. $1^{7.10}$] -3-ドデセン、9-
 イソブチル-11, 12-ジメチルテトラシクロ
 [4. 4. 0. $1^{2.5}$. $1^{7.10}$] -3-ドデセン、5,
 8, 9, 10-テトラメチルテトラシクロ [4. 4.
 0. $1^{2.5}$. $1^{7.10}$] -3-ドデセン、8-エチリデン
 テトラシクロ [4. 4. 0. $1^{2.5}$. $1^{7.10}$] -3-ド
 デセン、8-エチリデン-9-メチルテトラシクロ
 [4. 4. 0. $1^{2.5}$. $1^{7.10}$] -3-ドデセン、8-
 エチリデン-9-エチルテトラシクロ [4. 4. 0. $1^{2.5}$.
 $1^{7.10}$] -3-ドデセン、8-エチリデン-9-
 イソプロピルテトラシクロ [4. 4. 0. $1^{2.5}$. $1^{7.10}$]
 $^{7.10}$] -3-ドデセン、8-エチリデン-8-ブチルテ
 トラシクロ [4. 4. 0. $1^{2.5}$. $1^{7.10}$] -3-ドデ
 セン、8-n-プロピリデンテトラシクロ [4. 4.

0. $1^{2.5}$. $1^{7.10}$] -3-ドデセン、8-n-プロピ
 リデン-9-メチルテトラシクロ [4. 4. 0.
 $1^{2.5}$. $1^{7.10}$] -3-ドデセン、8-n-プロピリデ
 ン-9-エチルテトラシクロ [4. 4. 0. $1^{2.5}$. $1^{7.10}$]
 $^{7.10}$] -3-ドデセン、8-n-プロピリデン-9-イ
 ソプロピルテトラシクロ [4. 4. 0. $1^{2.5}$. $1^{7.10}$]
 $^{7.10}$] -3-ドデセン、8-n-プロピリデン-9-
 ブチルテトラシクロ [4. 4. 0. $1^{2.5}$. $1^{7.10}$] -
 3-ドデセン、8-イソプロピリデンテトラシクロ
 [4. 4. 0. $1^{2.5}$. $1^{7.10}$] -3-ドデセン、8-
 イソプロピリデン-9-メチルテトラシクロ [4. 4.
 0. $1^{2.5}$. $1^{7.10}$] -3-ドデセン、8-イソプロピ
 リデン-9-エチルテトラシクロ [4. 4. 0.
 $1^{2.5}$. $1^{7.10}$] -3-ドデセン、8-イソプロピリデ
 ン-9-イソプロピルテトラシクロ [4. 4. 0. $1^{2.5}$.
 $1^{7.10}$] -3-ドデセン、8-イソプロピリデン
 -9-ブチルテトラシクロ [4. 4. 0. $1^{2.5}$. $1^{7.10}$]
 $^{7.10}$] -3-ドデセン、8-クロロテトラシクロ [4.
 4. 0. $1^{2.5}$. $1^{7.10}$] -3-ドデセン、8-プロモ
 テトラシクロ [4. 4. 0. $1^{2.5}$. $1^{7.10}$] -3-ド
 デセン、8-フルオロテトラシクロ [4. 4. 0. $1^{2.5}$.
 $1^{7.10}$] -3-ドデセン、8, 9-ジクロロテト
 ラシクロ [4. 4. 0. $1^{2.5}$. $1^{7.10}$] -3-ドデセ
 ン、ペンタシクロ [6. 5. 1. $1^{3.6}$. $0^{2.7}$.
 $0^{9.13}$] -4-ペンタデセン、1, 3-ジメチルペンタ
 シクロ [6. 5. 1. $1^{3.6}$. $0^{2.7}$. $0^{9.13}$] -4-ペ
 ンタデセン、1, 6-ジメチルペンタシクロ [6. 5.
 1. $1^{3.6}$. $0^{2.7}$. $0^{9.13}$] -4-ペンタデセン、1
 4, 15-ジメチルペンタシクロ [6. 5. 1.
 $1^{3.6}$. $0^{2.7}$. $0^{9.13}$] -4-ペンタデセン、ペンタシ
 クロ [7. 4. 0. $1^{2.5}$. $1^{9.12}$. $0^{8.13}$] -3-ペ
 ンタデセン、メチル置換ペンタシクロ [7. 4. 0. $1^{2.5}$.
 $1^{9.12}$. $0^{8.13}$] -3-ペンタデセン、ペンタシ
 クロ [6. 5. 1. $1^{3.6}$. $0^{2.7}$. $0^{9.13}$] -4, 10-
 ペンタデカジエン、ペンタシクロ [8. 4. 0. $1^{2.5}$.
 $1^{9.12}$. $0^{8.13}$] -3-ヘキサデセン、11-メ
 チルペンタシクロ [8. 4. 0. $1^{2.5}$. $1^{9.12}$. $0^{8.13}$]
 $^{8.13}$] -3-ヘキサデセン、11-エチルペンタシクロ
 [8. 4. 0. $1^{2.5}$. $1^{9.12}$. $0^{8.13}$] -3-ヘキサ
 デセン、10, 11-ジメチルペンタシクロ [8. 4.
 0. $1^{2.5}$. $1^{9.12}$. $0^{8.13}$] -3-ヘキサデセン、ペ
 ンタシクロ [6. 6. 1. $1^{3.6}$. $0^{2.7}$. $0^{9.14}$] -4-
 ヘキサデセン、1, 3-ジメチルペンタシクロ [6.
 6. 1. $1^{3.6}$. $0^{2.7}$. $0^{9.14}$] -4-ヘキサデセン、
 15, 16-ジメチルペンタシクロ [6. 6. 1. $1^{3.6}$.
 $0^{2.7}$. $0^{9.14}$] -4-ヘキサデセン、ヘキサシク
 ロ [6. 6. 1. $1^{3.6}$. $1^{10.13}$. $0^{2.7}$. $0^{9.14}$] -
 4-ヘプタデセン、12-メチルヘキサシクロ [6.
 6. 1. $1^{3.6}$. $1^{10.13}$. $0^{2.7}$. $0^{9.14}$] -4-ヘプ
 タデセン、12-エチルヘキサシクロ [6. 6. 1. 1

15

$1^{10.13} \cdot 0^{2.7} \cdot 0^{9.14}$] -4-ヘプタデセン、
 12-イソブチルヘキサシクロ [6. 6. 1. $1^{3.6}$.
 $1^{10.13} \cdot 0^{2.7} \cdot 0^{9.14}$] -4-ヘプタデセン、1、
 6、10-トリメチルヘキサシクロ [6. 6. 1. 1
 $^{3.6} \cdot 1^{10.13} \cdot 0^{2.7} \cdot 0^{9.14}$] -4-ヘプタデセン、
 ヘプタシクロ [8. 7. 0. $1^{2.9} \cdot 1^{4.7} \cdot 1^{11.17}$.
 $0^{3.8} \cdot 0^{12.15}$] -5-エイコセン、ヘプタシクロ
 [8. 7. 0. $1^{3.6} \cdot 1^{10.17} \cdot 1^{12.15} \cdot 0^{2.7} \cdot 0^{11.16}$]
 -4-エイコセンおよびそのジメチル置換誘
 導体、ヘプタシクロ [8. 8. 0. $1^{2.9} \cdot 1^{4.7} \cdot 1^{11.18}$.
 $0^{3.8} \cdot 0^{12.17}$] -5-ヘンエイコセン、ヘプ
 タシクロ [8. 8. 0. $1^{4.7} \cdot 1^{11.18} \cdot 1^{13.16} \cdot 0^{3.8}$.
 $0^{12.17}$] -5-ヘンエイコセンおよびそのトリ
 メチル置換誘導体、15-メチルヘプタシクロ [8.
 8. 0. $1^{4.7} \cdot 1^{11.18} \cdot 1^{13.16} \cdot 0^{3.8} \cdot 0^{12.17}$]
 -5-ヘンエイコセン、5-メチル-ビシクロ [2.
 2. 1] ヘプテ-2-エン、5- C_1-C_{20} -アルキル
 -ビシクロ [2. 2. 1] ヘプテ-2-エン、例えば5
 -エチル-ビシクロ [2. 2. 1] ヘプテ-2-エン、
 5-プロピル-ビシクロ [2. 2. 1] ヘプテ-2-エ
 ン、5-フェニル-ビシクロ [2. 2. 1] ヘプテ-2
 -エンなど、5-メチル-5-フェニル-ビシクロ
 [2. 2. 1] ヘプテ-2-エン、5-ベンジル-ビシ
 クロ [2. 2. 1] ヘプテ-2-エン、5-トリル-ビ
 シクロ [2. 2. 1] ヘプテ-2-エン、2-(エチル
 フェニル)-ビシクロ [2. 2. 1] ヘプテ-2-エ
 ン、5-(イソプロピルフェニル)-ビシクロ [2.
 2. 1] ヘプテ-2-エン、5-ビフェニル-ビシクロ
 [2. 2. 1] ヘプテ-2-エン、5-(β -ナフチ
 ル)-ビシクロ [2. 2. 1] ヘプテ-2-エン、5-
 (α -ナフチル)-ビシクロ [2. 2. 1] ヘプテ-2
 -エン、5-(アントラセニル)-ビシクロ [2. 2.
 1] ヘプテ-2-エン、5、6-ジフェニル-ビシクロ
 [2. 2. 1] ヘプテ-2-エン、1、4-メタノー
 1. 4. 4a. 9a-テトラヒドロフルオレン、1、4
 -メタノー1. 4. 4a. 5. 10. 10a-ヘキサヒ
 ドロアントラセン、8-フェニルテトラシクロ [4.
 4. 0. $1^{2.5} \cdot 1^{7.10}$] -3-ドデセン、8-メチル
 -8-フェニルテトラシクロ [4. 4. 0. $1^{2.5} \cdot 1^{7.10}$]
 -3-ドデセン、8-ベンジル-テトラシクロ
 [4. 4. 0. $1^{2.5} \cdot 1^{7.10}$] -3-ドデセン、8-
 トリル-テトラシクロ [4. 4. 0. $1^{2.5} \cdot 1^{7.10}$]
 -3-ドデセン、8-(エチルフェニル)-テトラシク
 ロ [4. 4. 0. $1^{2.5} \cdot 1^{7.10}$] -3-ドデセン、8-
 (イソプロピルフェニル)-テトラシクロ [4. 4.
 0. $1^{2.5} \cdot 1^{7.10}$] -3-ドデセン、8、9-ジフェ
 ニル-テトラシクロ [4. 4. 0. $1^{2.5} \cdot 1^{7.10}$] -
 3-ドデセン、8-(ビフェニル)-テトラシクロ
 [4. 4. 0. $1^{2.5} \cdot 1^{7.10}$] -3-ドデセン、8-
 (β -ナフチル)-テトラシクロ [4. 4. 0.

16

$1^{2.5} \cdot 1^{7.10}$] -3-ドデセン、8-(α -ナフチ
 ル)-テトラシクロ [4. 4. 0. $1^{2.5} \cdot 1^{7.10}$] -
 3-ドデセン、および8-(アントラセニル)-テトラ
 シクロ [4. 4. 0. $1^{2.5} \cdot 1^{7.10}$] -3-ドデセン
 など、が含まれる。

【0057】好適なシクロオレフィン類には、また、ハ
 ロゲン、-CN、 C_1-C_{20} -アルキル、 C_1-C_{12} -ア
 ルコキシ、 C_6-C_{20} -アルキレン- $COOC_1-C_{20}$ -
 アルキル、 C_6-C_{20} -アルキレン-O(O)C- C_1-
 C_{20} -アルキルで好適には1分子当たり1から3置換さ
 れているシクロオレフィン類も含まれる。

【0058】また、このシクロオレフィン類の重合を非
 環状のモノオレフィン類もしくはジオレフィン類、アル
 キン類および一酸化炭素の存在下で行うことも可能であ
 る。適切な非環状オレフィン類には、 C_2-C_{40} - α -
 オレフィン類および C_4-C_{24} -ジオレフィン類、例え
 ばエチレン、プロピレン、1-ブテン、1-ペンテン、
 1-ヘキセン、3-メチル-1-ブテン、3-メチル-
 1-ペンテン、4-メチル-1-ペンテン、4-メチル-
 1-ヘキセン、4、4-ジメチル-1-ヘキセン、
 4、4-ジメチル-1-ペンテン、4-エチル-1-ヘ
 キセン、3-エチル-1-ヘキセン、1-オクテン、1
 -デセン、1-ドデセン、1-テトラデセン、1-ヘキ
 サデセン、1-オクタデセン、1-エイコセン、および
 上記 α -オレフィン類の混合物、そしてまた1、3-ブ
 タジエン、イソブレン、1、4-ペンタジエン、1、4
 -および1、5-ヘキサジエン、1、6-ヘプタジエ
 ン、1、6-および1、7-オクタジエン、1、8-ノ
 ナジエン、1、9-デカジエン、1、11-ドデカジエ
 ン、1、19-エイコジエン、および上記ジオレフィン
 類の混合物が含まれる。また、 α -オレフィン類とジオ
 レフィン類の混合物も適切である。

【0059】上記オレフィン類およびジオレフィン類
 は、更に、例えばフェニル、置換フェニル、ハロゲン、
 エステル化カルボキシル基、無水酸基などで置換されて
 いてもよく、この種類の化合物は、例えばクロロブレ
 ン、スチレン、メチルスチレン、クロロスチレン、フル
 オロスチレン、インデン、4-ビニル-ビフェニル、ビ
 ニルフルオレン、ビニルアントラセン、メタアクリル酸
 メチル、アクリル酸エチル、ビニルシラン、トリメチル
 アリルシラン、塩化ビニル、塩化ビニリデン、テトラフ
 ルオロエチレン、イソブチレン、ビニルカルバゾール、
 ビニルピロリドン、アクリロニトリル、ビニルエーテル
 類およびビニルエステル類などである。更にまた、本発
 明に従い、開環重付加、例えばラクトン類、例えば ϵ -
 カプロラクトンまたは δ -バレロラクトンなどの開環重
 付加、またはラクタム類、例えば ϵ -カプロラクタムな
 どの開環重付加を行うことも可能である。好適なモノマ
 ー類は、エチレン、プロピレン、ブテン、ヘキセン、オ
 クテン、1、5-ヘキサジエン、1、6-オクタジエ

ン、メタアクリル酸メチル、 ϵ -カプロラクトン、 δ -バレロラクトンおよびアセチレンである。

【0060】良好な加工性を示すポリマー類を製造しようとする場合には、長鎖置換基を有するモノマー類とシクロオレフィン類の共重合を行うことを推奨することができ、このような手段を用いると、ガラス転移温度を必要に応じて下げることができる。長鎖のアルキル置換基、特に炭素原子数が8から20のアルキル置換基が好適である。

【0061】本触媒および任意の共触媒はそのまま均一形態でか或は支持体に支持させた不均一形態で個別にか或は一緒に使用可能である。ここで、このような支持体材料は無機または有機種であってもよく、例えばシリカゲル、 Al_2O_3 、 $MgCl_2$ 、セルロース誘導体、澱粉およびポリマー類などであってもよい。

【0062】この重合は溶液、スラリー、塊状または気相中で実施可能である。これは連続またはバッチ様式で実施可能である。本触媒を最初に仕込んだ後にモノマーを計量して入れてもよい。しかしながら、また、モノマー類を最初に仕込んだ後に本触媒を計量して入れることも可能である。同様に、触媒とモノマーを最初に仕込んでおくか或は触媒とモノマーを個々別々の2つの流れとして反応ゾーンに導入することも可能である。

【0063】本発明の触媒を用いた重合は、好適には水と酸素を排除して、塊状または溶液中で実施可能である。溶液重合で用いるに適切な有機溶媒には、芳香族、例えばトルエン、クロロベンゼン、ニトロベンゼンなど、ハロゲン化脂肪族、例えば塩化メチレン、テトラクロロエタンなど、およびそれらの混合物が含まれる。

【0064】バッチ式方法の場合、本発明の触媒は、重合させるべきモノマーを基準にして 10^{-3} から 10^{-6} のモル比に相当する量で使用可能である。また共触媒も用いるならば、触媒/共触媒のモル比を、Al含有共触媒の場合には一般に1から 10^{-6} 、好適には 10^{-1} から 10^{-4} にし、或はホウ素含有共触媒の場合には 10^0 から 10^{-1} にする。

【0065】この重合は0から200℃、好適には20から160℃の温度で実施可能である。

【0066】非溶媒、例えばメタノールまたはエタノールなどを用いてポリマーを沈澱させてもよくそしてその後乾燥を行ってもよい。

【0067】本発明に従って用いるべき触媒Iは、また、Heck反応においてオレフィン類のアリール化およびアルキル化も触媒する。

【0068】

【実施例】

A. パラジウム触媒の合成

1. ビス(イリド)パラジウム錯体

$[PdPh(Ph_2PCHCPhO)(Ph_3PCH_2)]$ の製造

THFに $[Ph_2PCH=C(O)Ph]Na$ が0.52g(1.59ミリモル)入っている溶液をTHFに(TMEDA) $Pd(Ph)I$ が0.68g(1.59ミリモル)入っている溶液に加えた後、その混合物を1時間攪拌する。その後、THFに $Ph_3P=CH_2$ が0.44g(1.59ミリモル)入っている溶液を加えた後、その混合物を3時間攪拌する。溶媒を減圧下で全部除去した後、その残渣をトルエンで抽出する。その抽出液を減圧下で蒸発させ、エーテルと混合した後、0℃で結晶化させる。その結果として生じた黄色がかった結晶を単離して減圧下で乾燥させる。収量：0.63g(5.2%)。

【0069】 1H NMR {400.1 MHz, CD_2Cl_2 } : δ (ppm) = 7.60 (m, 6H, Ph) ; 7.42 (m, 3H, Ph) ; 7.29 (m, 8H, Ph) ; 7.23-7.45 (m, 13H, Ph) ; 6.69 (m, 2H, Ph) ; 6.65 (m, 3H, Ph) ; 4.67 (s, 1H, CH) ; 1.72 (dd, 2H, $J_m = 11.9$ Hz, $J_m = 7.6$ Hz, CH_2) ; ^{31}P { 1H } -NMR {161.9 MHz, CD_2Cl_2 } : δ (ppm) = 36.9, 23.0。

【0070】 $[PdMe(Ph_2PCHCPhO)(Ph_3PCH_2)]$ の製造
トルエンに $[Ph_2PCH=C(O)Ph]Na$ が4.51g(13.8ミリモル)入っている懸濁液をトルエンに(COD) $Pd(Me)Cl$ が3.66g(13.8ミリモル)入っている懸濁液に加える。直ちに黄色の溶液が生じ、それを12時間攪拌すると黄色がかった懸濁液が生じる。これをトルエンに $Ph_3P=CH_2$ が3.82g(13.8ミリモル)入っている溶液と混合した後、その混合物を2から3時間攪拌する。次に、揮発性成分を減圧下で全部除去した後、その残渣を塩化メチレンで抽出する。その結果として得た抽出液を減圧下で蒸発させ、エーテルと混合した後、-20℃に冷却することで結晶化させる。その結果として生じたくすんだ白色の結晶を単離して減圧下で乾燥させる。その母液を蒸発乾固させ、再び少量の塩化メチレンで取り上げ、エーテルと混合した後、-20℃で結晶化させる。その結果として生じた結晶の処理をこの上に示したのと同様に行う。収量：7.27g(76%)。

【0071】 1H NMR {400.1 MHz, CD_2Cl_2 } : δ (ppm) = 7.91-7.20 (m, 30H, Ph) ; 4.79 (s, 1H, CH) ; 1.66 (d, 2H, $J_m = 12.3$ Hz, $J_m = 7.6$ Hz, CH_2) ; -0.17 (d, 3H, $J_m = 4.9$ Hz, Me) ; ^{13}C { 1H } -NMR {100.6 MHz, CD_2Cl_2 } : δ (ppm) = 18.26 (d, $J_K = 2.2$ Hz, CO) ; 140.8 (d, $J_K = 1.5$ Hz, Ph) ; 138.3 (s, Ph) ; 137.9 (s, Ph) ; 133.7 (d, $J_K = 1.0$ Hz, Ph) ; 13

2.5 (d, $J_K = 12 \text{ Hz}$, Ph) ; 132.3 (d, $J_K = 3 \text{ Hz}$, Ph) ; 128.9 (d, $J_K = 2 \text{ Hz}$, Ph) ; 128.7 (d, $J_K = 12 \text{ Hz}$, Ph) ; 128.1 (d, $J_K = 10 \text{ Hz}$, Ph) ; 128.1 (s, Ph) ; 127.4 (s, Ph) ; 127.2 (s, Ph) ; 75.5 (d, $J_K = 56 \text{ Hz}$, CH) ; 0.6 (dd, $J_K = 29 \text{ Hz}$, $J_K = 94 \text{ Hz}$, CH_2) ; -11.2 (d, $J_K = 6 \text{ Hz}$, Me) ; $^{31} \text{P}$ {H} -NMR {161.9 MHz, CD_2Cl_2 } : δ (ppm) = 34.6, 23.9.

[0072] 2. イリド-ホスフィン-パラジウム錯体

[PdPh (Ph₂PCHCPhO) (Ph₃P)] の製造

塩化メチレンに [Ph₂PCH=C(O)Ph] Na が 0.40 g (1.24 ミリモル) 入っている溶液を塩化メチレンに (TMEDA) Pd (Ph) I が 0.53 g (1.25 ミリモル) 入っている溶液に加える。約 1 時間後、ミルク状の黄色懸濁液を得、これをケイソウ土に通して濾過する。次に、その濾液を 0.33 g (1.24 ミリモル) のトリフェニルホスフィンと混合した後、更に 1 時間攪拌する。揮発性成分を減圧下で全部除去した後、その残渣をトルエンで抽出して濾過する。その濾過液を減圧下で蒸発させた後、ヘキサンと混合する。その結果として黄色がかった沈澱物が生成する。その混合物を 0℃ に放置することで沈澱物を完了させる。次に、その沈澱物を単離し、ヘキサンで洗浄した後、減圧下で乾燥させる。収量 : 0.78 g (87%)。

[0073] ^1H NMR {400.1 MHz, CD_2Cl_2 } : δ (ppm) = 7.56 (m, 2H, Ph) ; 7.43-7.13 (m, 28H, Ph) ; 6.64 (d, 2H, $J_{\text{HH}} = 6.7 \text{ Hz}$, Ph) ; 6.54 (m, 1H, Ph) ; 6.43 (t, 2H, $J_{\text{HH}} = 7.5 \text{ Hz}$, Ph) ; 4.87 (br s, 1H, CH) ; ^{31}P {H} -NMR {161.9 MHz, CD_2Cl_2 } : δ (ppm) = 23.4 (AB系) ; 20.1 (AB系)。

[0074] [PdMe (Ph₂PCHCPhO) (Ph₃P)] の製造

トルエンに [Ph₂PCH=C(O)Ph] Na が 3.89 g (10.8 ミリモル) 入っている溶液をトルエンに [(PPh₃) Pd (Me) Cl]₂ が 3.52 g (10.8 ミリモル) 入っている懸濁液にゆっくりと加える。黄色の懸濁液が生じ、これを 4 時間攪拌する。この懸濁液をケイソウ土に通して濾過した後、その溶媒を減圧下で除去する。その残渣を再びトルエンで取り上げた後、濾過する。その溶媒を減圧下で除去した後、その残渣をヘキサンとエーテルで洗浄する。収量 : 3.98 g (54%)。

[0075] ^1H NMR {400.1 MHz, CD_2

Cl_2 } : δ (ppm) = 7.68-7.60 (m, 12 H, Ph) ; 7.41-7.27 (m, 15H, Ph) ; 7.20-7.16 (mm, 3H, Ph) ; 4.83 (d, 1H, $J_{\text{HH}} = 4.6$, $J_{\text{HP}} = 0.8 \text{ Hz}$, CH) ; 0.16 (dd, 3H, $J_{\text{HH}} = 4.4 \text{ Hz}$, Me) ; ^{31}P {H} -NMR {161.9 MHz, CD_2Cl_2 } : δ (ppm) = 28.5 (AB系) ; 24.2 (AB系)。

[0076] [PdMe (Ph₂PCHCPhO) (E t₃P)] の製造

[PdMe (Ph₂PCHCPhO) (Ph₃P)] の方法と同様な方法を用いて、1.48 g (5.38 ミリモル) の [(PEt₃) Pd (Me) Cl]₂ と 1.76 g (5.38 ミリモル) の [Ph₂PCH=C(O)Ph] Na から [PdMe (Ph₂PCHCPhO) (E t₃P)] を 46% (1.34 g) の収率で得る。

[0077] ^1H NMR {400.1 MHz, CD_2Cl_2 } : δ (ppm) = 7.77-7.75 (m, 12 H, Ph) ; 7.58-7.53 (m, 4H, Ph) ; 7.31-7.27 (m, 6H, Ph) ; 7.23-7.30 (m, 3H, Ph) ; 4.81 (d, 1H, $J_{\text{HH}} = 4.3 \text{ Hz}$, CH) ; 1.78 (dquint, 6H, $J_{\text{HH}} = J_{\text{HH}} = 7.6 \text{ Hz}$, $J_{\text{HP}} = 1.5 \text{ Hz}$, CH_2) ; 1.14 (ddt, 9H, $J_{\text{HH}} = 15.0 \text{ Hz}$, $J_{\text{HP}} = 1.1 \text{ Hz}$, $\text{CH}_3\text{-Et}$) ; 0.24 (dd, 3H, $J_{\text{HH}} = 5.3 \text{ Hz}$, $J_{\text{HP}} = 5.2 \text{ Hz}$, CH_3Pd) ; ^{31}P {H} -NMR {161.9 MHz, CD_2Cl_2 } : δ (ppm) = 28.0 (AB系) ; 18.4 (AB系)。

[0078] 3. イリド-イミン-パラジウム錯体 [PdMe (Ph₂PCHCPhO) (Ph₃PNH)] の製造

[PdMe (Ph₂PCHCPhO) (Ph₃PC H₂)] の方法と同様な方法を用いて、1.42 g (5.58 ミリモル) の (COD) Pd (Me) Cl と 1.82 g (5.58 ミリモル) の [Ph₂PCH=C(O)Ph] Na と 2.58 g (5.58 ミリモル) の Ph₃P=NH から [PdMe (Ph₂PCHC(O)Ph (Ph₃PNH)] を 73% (2.83 g) の収率で得る。

[0079] ^1H NMR {400.1 MHz, CD_2Cl_2 } : δ (ppm) = 7.90 (m, 6H, Ph) ; 7.51 (m, 7H, Ph) ; 7.37 (m, 6H, Ph) ; 7.27 (m, 8H, Ph) ; 7.09 (m, 1H, Ph) ; 7.03 (m, 2H, Ph) ; 4.56 (d, 1H, $J_{\text{HH}} = 2.0 \text{ Hz}$, CH) ; 1.19 (br s, 1H, NH) ; 0.00 (d, 3H, $J_{\text{HH}} = 2.1 \text{ Hz}$, Me) ; ^{31}P {H} -NMR {161.9 MHz, CD_2Cl_2 } : δ (ppm) = 34.3 (d, $J_{\text{HP}} = 1.3 \text{ Hz}$, 32.4 (d)。

[0080] 4. イリド-ピリジン-パラジウム錯体

[PdMe (Ph₂PCHCPhO) (C₅H₅N)] の製造

[PdMe (Ph₂PCHCPhO) (Ph₃PC H₂)]、の方法と同様な方法を用いて、1.00g (3.77ミリモル)の(COD)Pd(Me)Clと1.32g (3.77ミリモル)の[Ph₂PCH=C(O)Ph]Naと0.30ml (298mg、3.77ミリモル)のピリジンから[PdMe (Ph₂PCHCPhO) (C₅H₅N)]を48% (920mg)の収率で得る。

【0081】¹H NMR {400.1 MHz, CD₂Cl₂} : δ (ppm) = 8.88 (d, 2H, J_H = 4.6 Hz, o-H-py) ; 7.80 (m, 3H, p-H-pyおよびPH) ; 7.63 (m, 4H, Ph) ; 7.42 (m, 2H, Ph) ; 7.33 (m, 6H, Ph) ; 7.23 (m, 3H, m-H-pyおよびPH) ; 4.73 (d, 1H, J_H = 1.7 Hz, CH) ; 0.36 (s, 3H, Me) ; ³¹P {¹H} -NMR {161.9 MHz, CD₂Cl₂} : δ (ppm) = 33.7。

【0082】5. 触媒前駆体

[(COD)Pd(Me)Cl]の製造

メタノールにNa₂PdCl₄が12.0g (40.8ミリモル)入っている溶液に1.5-CODを12.0ml (97.8ミリモル)加え、その混合物を12時間攪拌し、その結果として生じた黄色固体を濾別してメタノールで洗浄する。この生成物を塩化メチレン/メタノールの1:1混合物に懸濁させ、6.8ml (48.9ミリモル)のSnMe₄と混合した後、その混合物を3時間攪拌する。次に、揮発性成分を減圧下で全部除去した後、その残渣をエーテルで抽出する。次に、その残存する残渣の再結晶を塩化メチレン/エーテルを用いて行う。収量: 7.71g (71%)。

【0083】参照: P. W. N. M. van Leeuwen, C. F. Roobeek, EP-A 380162 (1990); R. E. Ruelke, I. M. Han, C. J. Elsevier, P. W. N. M. van Leeuwen C. F. Roobeek, M. C. Zoutberg, Y. F. Wang, C. H. Stam, Inorg. Chim. Acta (1990) 169, 5。

【0084】[(Ph₃P)Pd(Me)Cl]₂の製造
トルエンに(COD)Pd(Me)Clが2.96g (11.2ミリモル)入っている溶液にトリフェニルホスフィン2.93g (11.2ミリモル)加えた後、その混合物を3時間攪拌する。次に、生じた沈澱物を濾別し、トルエンそしてヘキサンで洗浄した後、減圧下で乾燥させる。収量: 3.89g (83%)。

【0085】参照: F. T. Ladipo, G. K. Anderson, Organometall

ics (1994) 13, 303。

【0086】Na [Ph₂PCHCPhO]の製造

エーテルにPh₂PCH₂CPhOが5.57g (18.3ミリモル)入っている懸濁液に、-78℃で、THF中1.0モル規定のナトリウムビス(トリメチルシリル)アミドを18.3ml (18.3ミリモル)滴下する。滴下終了後、その混合物を室温に温め、その結果として生じた黄色溶液を12時間攪拌する。次に、揮発性成分を減圧下で全部除去する。その残渣の再結晶をエーテルを用いて行う。

【0087】参照: M. D. Fryzuk, X. Gao, S. J. Rettig, Can. J. Chem. (1995) 73, 1175-80の方法に類似した方法。

【0088】(TMEDA)Pd(Me)Clの製造
THFに「PD(DBA)₂」が9.72g (16.9ミリモル)入っている溶液にTMEDAを2.95g (25.4ミリモル)加えた後、ヨードベンゼンを3.45g (16.9ミリモル)加える。この溶液を40℃で1時間攪拌し、セライトに通して濾過した後、その濾液の蒸発乾固を減圧下で行う。その結果として生じたオレンジ色の固体をエーテルで洗浄した後、減圧下で乾燥させる。収量: 3.30g (46%)。

【0089】参照: W. de Graf, J. van Wegen, J. Boersma, A. L. Spek, G. van Koten, Recl. Trav. Chim. Pays-Bas (1989) 108, 275。

【0090】用いた省略形:

DBA=ジベンジリデンアセトン

TMEDA=テトラメチルエチレンジアミン

COD=シクロオクタジエン

THF=テトラヒドロフラン

Me=メチル

Ph=フェニル

B. 重合における触媒特性

1. ノルボルネン重合

我々は、我々のパラジウム触媒がノルボルネンの重合において室温および80℃で示す触媒活性を試験した。モノマー/触媒のモル比を1000-100000:1にした。反応を1時間行い、エタノール中で沈澱を起こさせ、ポリマーを単離し、エタノールで洗浄し、乾燥させて重量測定を行うことを通して、反応変換率の比較測定を実施した(表1から5)。

【0091】選択した共触媒と上記錯体を相互作用させると、この錯体の活性が有意に高くなる。トリス(ペンタフルオロフェニル)ボランが示す活性化効果は中程度のみであるが、PdPh(Ph₂PCHCPhO)(Ph₃P)とHB(C₆H₅(CF₃)₂)₂酸を組み合わせると、最初に仕込んだノルボルネンの51%が80℃で1

時間以内にM/K=1000で重合する。MAOを共触媒として用いると活性がかなり向上し、ポリマーが1モルのPd当たり2.7t/時で得られる。

*【0092】

【表1】

*

表

実施例	触媒 (ミリモル)	共触媒 (ミリモル)	モノマー (ミリモル)	溶媒 (ml)	温度 (℃)	重合時間 (時)	収率 (g/%)	活性 (t/モル・時)	TMA TGA
1	$\text{Pd}(\text{Ph})_2\text{PCHClPhO}(\text{Ph}_3\text{PCH}_2)_2$ 0.002	MAO 2	ノルボルネン 100	クロロベンゼン 100	80	1	6.7/1.3	3.4	TMA 254℃ TGA = 453℃
2	$\text{PdMe}(\text{Ph}_2\text{PCHClPhO}(\text{Ph}_3\text{PCH}_2)_2)$ 0.002	MAO 2	ノルボルネン 100	クロロベンゼン 100	80	1	7.0/4.5	3.5	TMA 273℃ TGA = 450℃
3	$\text{Pd}(\text{Ph})_2\text{PCHClPhO}(\text{Ph}_3\text{P})$ 0.001	MAO 1	ノルボルネン 100	クロロベンゼン 100	80	1	2.7/28.7	2.7	TMA 267℃ TGA = 450℃
4	$\text{PdMe}(\text{Ph}_2\text{PCHClPhO}(\text{Ph}_3\text{P}))$ 0.001	MAO 1	ノルボルネン 100	クロロベンゼン 100	80	1	2.5/26.6	2.5	TMA 262℃ TGA = 455℃
5	$\text{PdMe}(\text{Ph}_2\text{PCHClPhO}(\text{Ph}_3\text{PNH}))$ 0.002	MAO 2	ノルボルネン 100	クロロベンゼン 100	80	1	3.3/35.1	1.7	TMA 268℃ TGA = 448℃
6	$\text{PdMe}(\text{Ph}_2\text{PCHClPhO}(\text{C}_6\text{H}_5\text{N}))$ 0.002	MAO 2	ノルボルネン 100	クロロベンゼン 100	80	1	2.1/22.3	1.1	TMA 268℃ TGA = 453℃

TMA = 熱機械分析：軟化点

TGA = 熱重量分析：分解温度